

Untersuchungen in der Kumulen-Reihe

Bohlmann, Ferdinand
Kieslich, Klaus

Veröffentlicht in:
Abhandlungen der Braunschweigischen
Wissenschaftlichen Gesellschaft Band 9, 1957,
S.147-166



Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig

Mitteilungen aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig

vorgelegt von Herrn **Hans Herloff Inhoffen**

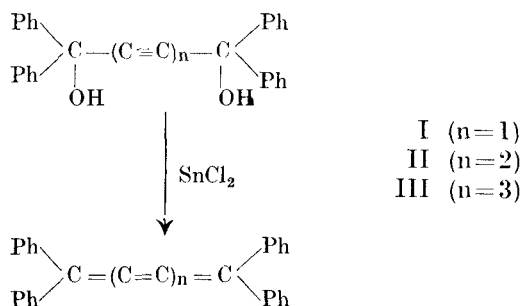
Untersuchungen in der Kumulen-Reihe

Von **Ferdinand Bohlmann** und **Klaus Kieslich**

Mit 6 Abbildungen

Summary: The spectra of tetraphenyl-cumulenes are investigated and discussed. The nonaene and the tetraene are new members of this group. A minor product in the reaction to the aliphatic pentaene cumulene with a new chromophor is studied. The addition of water lead to an allene ketone which has also a new chromophoric system. The reactivity of cumulenes lies between that of polyenes and polyynes.

Nachdem die reinen aliphatischen Kumulene — aufbauend auf den grundlegenden Untersuchungen von *Richard Kuhn* [1] — zugänglich geworden waren [2] und somit die Gesetzmäßigkeiten der Kumulen-Spektren ohne die störenden Einflüsse anderer ungesättigter Systeme untersucht werden konnten, wurde zunächst der Einfluß von einzelnen Phenylresten systematisch untersucht [3]. Dabei zeigte sich, daß bei kumulierten Pentaenen das typische Kumulen-Spektrum stark verändert wird. Es schien jedoch möglich, daß diese Einflüsse bei längerer Kumulen-Kette wieder weitgehend zurücktreten würden. Durch die neue Methode von R. Kuhn [4] lassen sich nun Tetraphenylpolyindiole sehr leicht in die entsprechenden Kumulene überführen. Dadurch war es jetzt möglich, von allen bekannten Tetraphenylkumulenen (I—III) unter gleichen Bedingungen die UV-Spektren zu messen.



Zweckmäßig schüttelt man die Diole in benzolischer Lösung mit einer salzsäuren Lösung von Zinnchlorür, da man so die neutralgewaschene Benzollösung

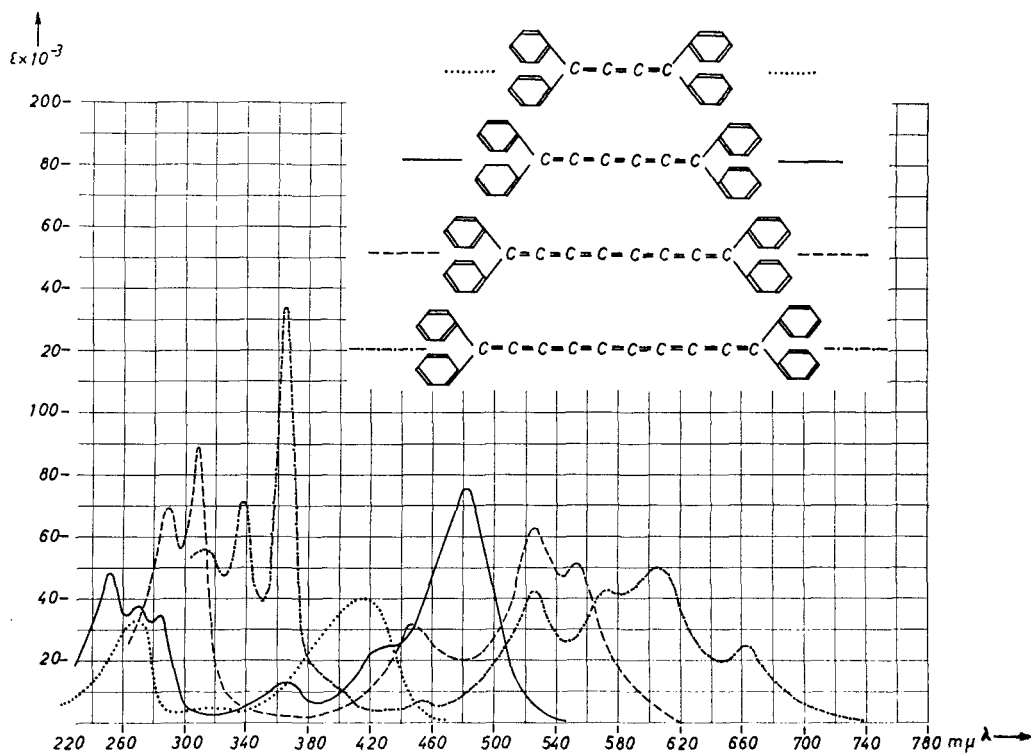


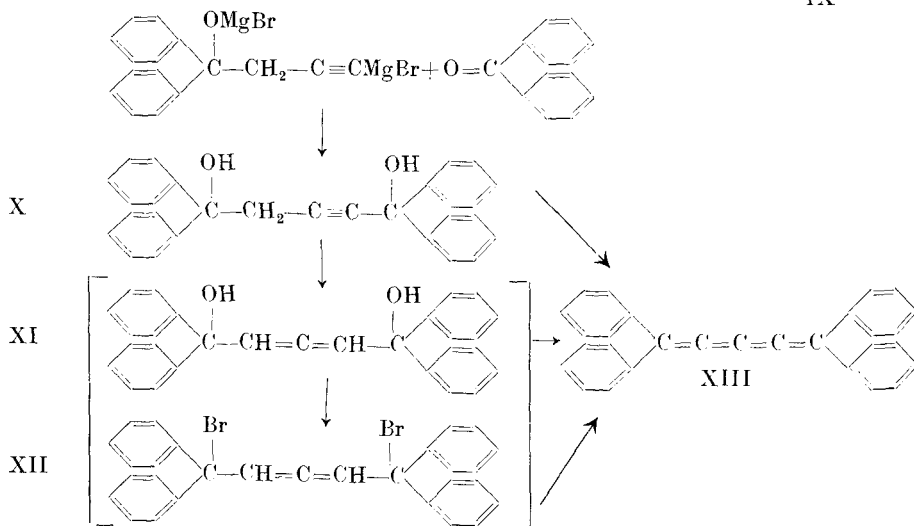
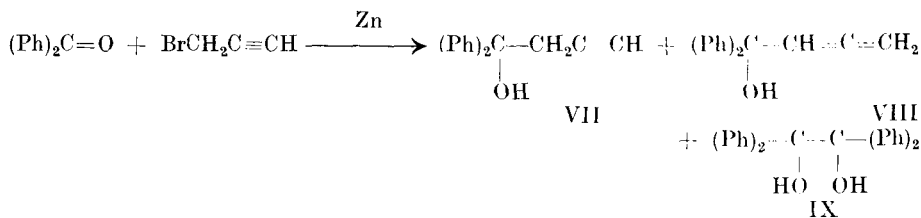
Abb. 1

Kumulene mit gerader Anzahl von Doppelbindungen

F. Seel hatte auf Grund quantenmechanischer Betrachtungen [5] die schon früher gebildeten Vorstellungen über die Struktur der Kumulenbindung bestätigt. Danach stehen die Knotenflächen der π -Elektronen senkrecht aufeinander, wodurch sich die Existenz von optischen Antipoden beim 1,3-Diphenyl-1,3-dinaphthyl-allen [6] und von Stereoisomeren bei entsprechend unterschiedlich substituierten Butatrienen [7] erklärt. Durch diese Elektronen-anordnung bedingt können nur bei Kumulenen mit ungerader Doppelbindungs-zahl alle aromatischen Substituenten annähernd koplanar angeordnet sein und sämtlich miteinander in Resonanz stehen, während Tetraphenyl-allen und weitere geradzahlige Kumulene nur je zwei Phenylkerne in einer Ebene aufweisen. Es ist also nach *F. Seel* zu erwarten, daß neben dem Alternieren der beiden verschiedenen Isomeriefälle innerhalb der vollständigen homologen Reihe der Tetraphenyl-kumulene auch ein Alternieren in den optischen Eigenschaften auftritt. Zum Nachweis dieser Voraussage und somit zur weiteren Klärung der Resonanz im kumulierten System sollte ein Tetraphenyl-pentatetraen dargestellt werden.

Zur Synthese dieses Kumulens war ein Diol erforderlich, bei welchem die Phenylringe durch eine Kette von 5 Kohlenstoffatomen voneinander getrennt

sind. Da auch hier Benzophenon das einfachste Ausgangsmaterial darstellte, fehlte nur eine geeignete C_3 -Kette, an welche zwei Mol Keton kondensierbar waren. Als Zwischenstück lag das Propargylbromid nahe. Die erste Kondensation sollte über eine Reformatzki-Addition zum Carbinol VII führen, an das nach Grignardierung des Acetylenwasserstoffs das zweite Mol Benzophenon anzulagern war. Nach den Beispielen von *W. Oroshnik* [8] und Mitarbeitern sollte unter geeigneten Bedingungen eine Isomerisierung der Dreifachbindung erzwungen werden zu dem Allen-diol XI, das durch Wasserabspaltung oder über das Dibromid XII in das gewünschte Kumulen XIII überführt werden konnte:

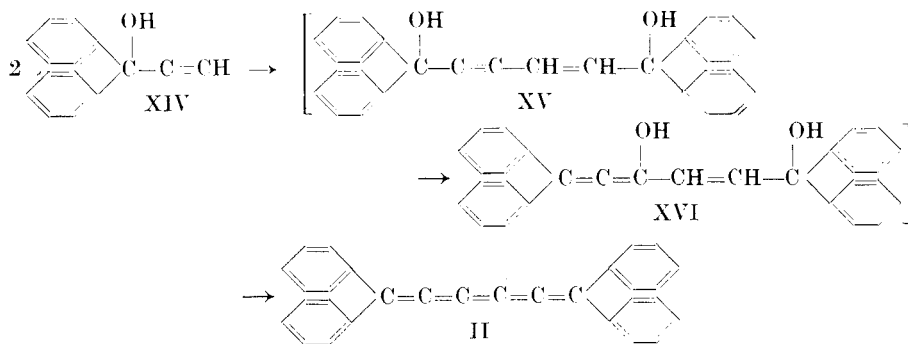


Eine Reformatzki-Reaktion von Propargylbromid mit Benzophenon war schon 1949 von *H. B. Henbest* und *E. H. R. Jones* [9] beschrieben worden. Die unbefriedigende Ausbeute von nur 40 % konnte durch eingehende Untersuchungen der Nebenprodukte bei der vorliegenden Reproduktion geklärt werden. Das IR-Spektrum läßt durch die Bande bei 1970 cm^{-1} eindeutig einen mitentstandenen Allen-Anteil (VIII) erkennen. Bei der vergleichsweisen Übertragung der Reaktion auf Cyclohexanon gelang es, durch Abtrennung des Acetylen-Hauptproduktes über das Silbersalz die Allenverbindung fast rein zu isolieren. Die quantitative Überprüfung durch Titration des Acetylen-carbinols mit alkalischer Kalium-Quecksilber-jodid-Lösung [10] ergab einen durchschnittlichen Restbetrag von 17 % Allen. Eine solche Allenbildung bei Refor-

matzki-Reaktionen mit Propargylbromid ist inzwischen auch von *L. Crombie* und *A. G. Jacklin* [11] beschrieben worden.

Ein weiteres Nebenprodukt war bei der vorangegangenen Destillation aufgetreten. Aus dem Rückstand konnten bis zu 40 % einer grobkristallinen Substanz erhalten werden, die auch bei der Umsetzung von grignardiertem Propargylalkohol mit Benzophenon als Nebenprodukt anfiel. Analysenwerte, IR-Spektrum und Schmelzpunkt wiesen auf die Struktur eines Tetraphenyl-äthylenglykols IX hin. Der Beweis konnte erbracht werden durch Pinakolin-Umlagerung zum entsprechenden Keton, dessen Daten ebenfalls mit den Literaturwerten übereinstimmten. Die Entstehung des Diols ist auf eine Pinakon-Reduktion des Benzophenons zurückzuführen. Reduktionseigenschaften von Grignardverbindungen bzw. eines Magnesium/Magnesiumbromidgemisches waren bereits von *M. Gomberg* und *L. C. Bailer* [12] geklärt worden. Die reduzierende Wirkung im vorliegenden Fall muß demnach der Reformatzki-Verbindung oder einem Gemisch aus Zink und Zinkbromid zugeschrieben werden.

Eine ungewöhnliche Reaktion von Äthylmagnesiumbromid wurde ferner in diesem Zusammenhang am Tetrahydropyranyläther des 1.1-Diphenyl-propin-(2)-ols (I) (XIV) gefunden. Beim Kochen der beiden Komponenten in Tetrahydrofuran entstand zu 10 % Tetraphenyl-hexapentaen (II). Diese Kumulenebildung kann wohl in Analogie gesetzt werden zu der Beobachtung von *P. Cadiot* und *A. Willemart* [13], die das Pentaen II aus dem einfachen unverätherten Carbinol XIV durch Schütteln mit Kalilauge und anschließenden Benzoylchlorid-Zusatz erhielten. Der Mechanismus wurde dazumal wie folgt formuliert:



Ein ähnlicher Reaktionsverlauf könnte auch hier vorliegen. Jedoch hätte auch eine Formulierung über eine Dimerisierung der Grignardverbindung zur Diacetylenstruktur eine gewisse Wahrscheinlichkeit, wobei aus sterischen Gründen die sperrigen Tetrahydropyranylreste abgespalten werden.

Im weiteren Synthesegang des Pentatetraens wurde das Carbinol VII grignardiert und durch Kondensation mit Benzophenon das Diol X in befriedigender Ausbeute als weiße, kristalline Substanz erhalten. Eine Allenisierung der Dreifachbindung konnte nicht erreicht werden, was nach den er-

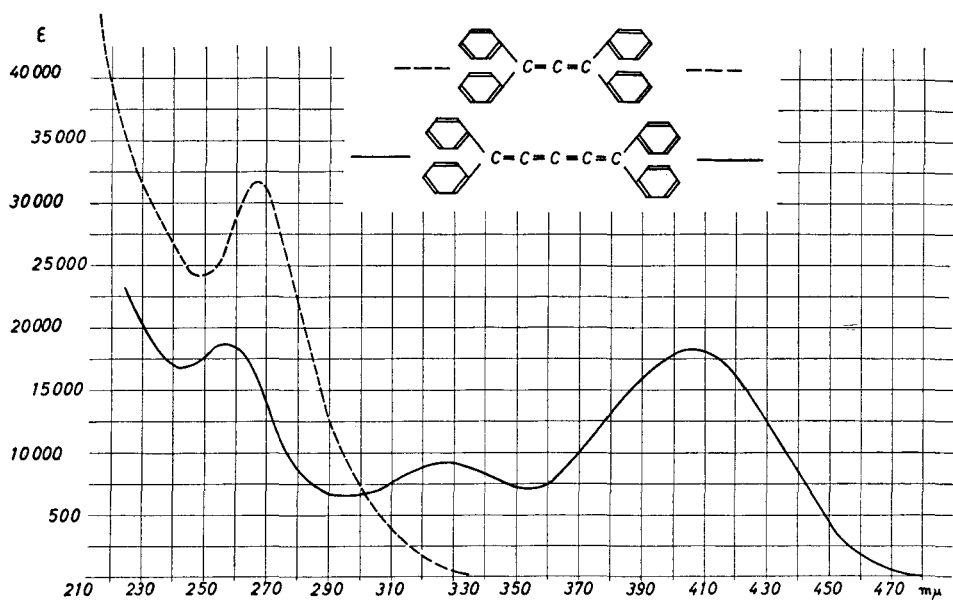


Abb. 2

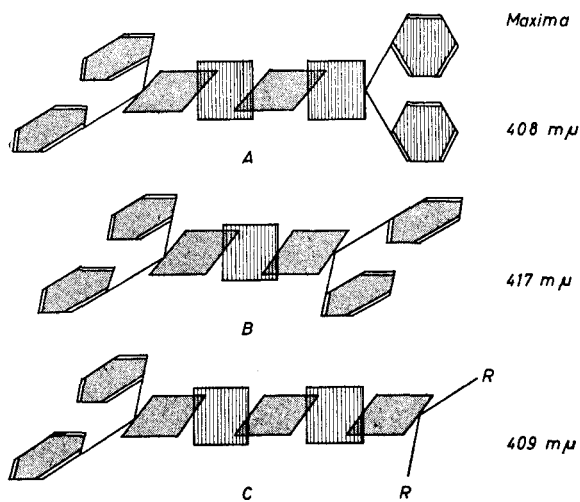
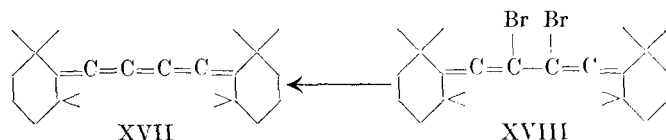


Abb. 3

Über ein Nebenprodukt bei der Darstellung des aliphatischen Pentaens

Das erste aliphatische kumulierte Pentaen war der Kohlenwasserstoff XVII, der aus dem Dibromid XVIII durch Behandlung mit Zinkstaub in 90 proz. Ausbeute gewonnen wurde [2]:



Eine Reinigung des Kumulens erfolgte durch Umkristallisieren aus Äther unter Anspritzen mit wenig Methanol. Bei der Chromatographie der Mutterlaugen an Aluminiumoxyd in Petroäther konnten in den ersten Fraktionen bis zu 6 % eines farblosen, aus Methanol gut kristallisierbaren Stoffes vom Schmelzpunkt 73° abgetrennt werden.

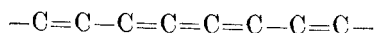
Die Substanz war halogenfrei. Die Analysenwerte stimmten innerhalb der Fehlergrenze mit denen des Pentaens überein. Das Molgewicht wurde kryoskopisch bestimmt zu 336, was sich ebenfalls mit dem Wert des Pentaens von 324,5 innerhalb der Meßgenauigkeit deckt. Auch die IR-Spektren beider Verbindungen zeigten die gleiche Struktur. Der neugefundene Stoff wies nur zusätzlich eine gutausgebildete Bande bei 1210 cm^{-1} und eine schwache bei 2075 cm^{-1} auf.

Größere Abweichungen von den Eigenschaften des bekannten Kumulens traten jedoch auf bei der Ozonisierung und Bromierung. Die Behandlung mit Ozon führte bei der vorliegenden Substanz zu uneinheitlichen, öligen, offenbar weiter abgebauten Produkten. Die Wasserstoffatome bei der Perhydrierung betrug bei wiederholten Versuchen nur drei Mol. Das IR-Spektrum der hydrierten Substanz ließ aber mit einer deutlichen Bande bei 800 cm^{-1} noch weitere nicht angegriffene Doppelbindungen vermutlich in den aliphatischen Ringen erkennen. Eine partielle Hydrierung war nicht möglich, da nach Zufuhr von 1 Mol Wasserstoff neben noch nicht angegriffener Substanz vermutlich stärker hydrierte Verbindungen entstanden. Die Bromierung in Tetrachlorkohlenstoff schließlich lieferte trotz Anwendung eines Bromüberschusses uneinheitlich bromierte Produkte, was sich durch Analyse der Endsubstanz zeigte.

Der deutlichste Unterschied zwischen dem Kumulen und der unbekannten Verbindung ist im UV-Spektrum zu beobachten (Abb. 4).

Während die Hauptbande mit ähnlich hoher Extinktion gegenüber dem Pentaen nur um 4 $\text{m}\mu$ kurzwelliger liegt, entfallen die farbgebenden langwelligen Maxima. Nur eine sehr geringe Absorption scheint bei 304 $\text{m}\mu$ vorzuliegen. Zusätzlich neu ist eine Schulter des Hauptmaximums bei 258 $\text{m}\mu$.

Nach den erhaltenen Ergebnissen und der Struktur des UV-Spektrums war es wahrscheinlich, daß der Chromophor der unbekannten Verbindung durch ein kumuliertes Trien gebildet wird, das mit zwei dazu symmetrisch angeordneten Doppelbindungen in Konjugation steht:



Ein solches System war schon von *P. Karrer*, *C. H. Eugster* und *C. F. Garbers* [16] als Nebenprodukt bei Carotinoidsynthesen aufgefunden worden. Die Anwesenheit von mehreren zusätzlichen ungesättigten Bindungen macht die Verbindung jedoch für vergleichende Untersuchungen ungeeignet. Der

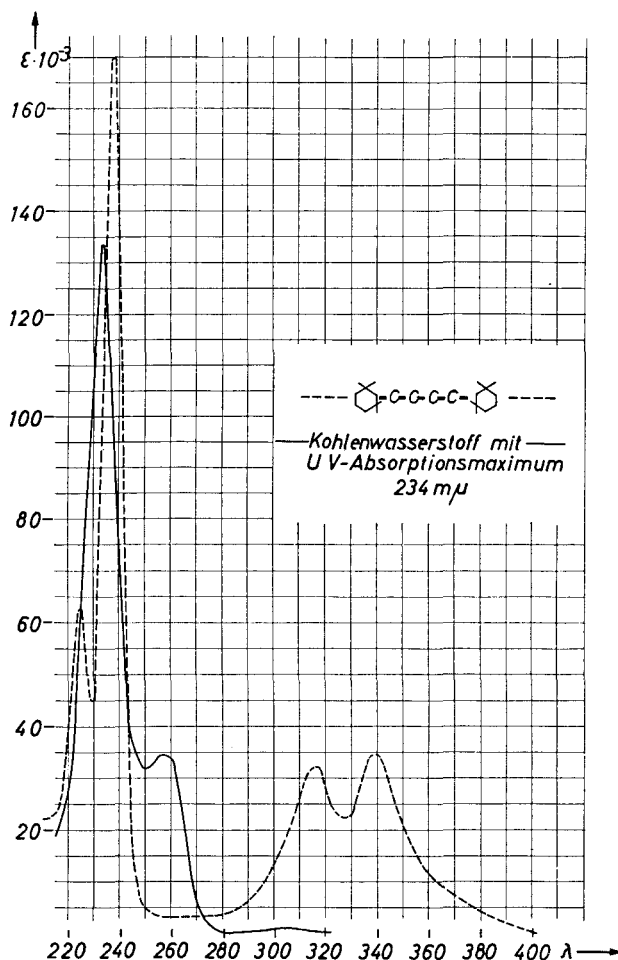
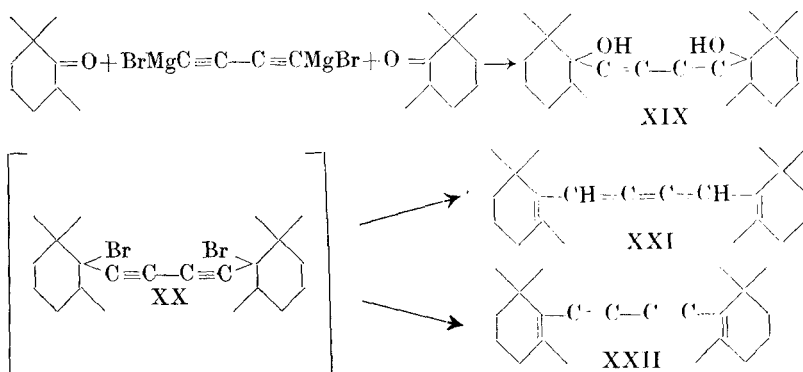


Abb. 4

Chromophor sollte darum frei von weiteren resonanzfähigen Bindungen dargestellt und die angenommene Struktur des unbekannten Stoffes durch Spektrenvergleich bestätigt werden.

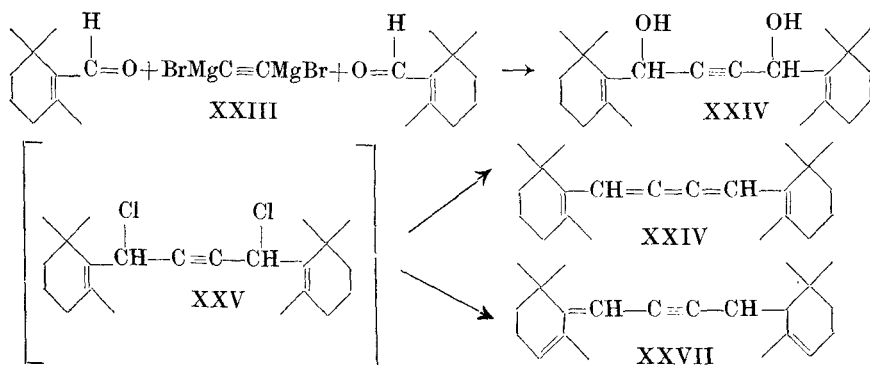
Hierfür war die Synthese einer substituierten ungesättigten Kohlenwasserstoffkette geplant, die bei der Überführung in ein kumuliertes Pentaen den beiden endständigen kumulierten Doppelbindungen die Möglichkeit gab, in konjugierte Stellung auszuweichen. Diese Bedingung wäre erfüllt bei der

Übertragung der Synthese des aliphatischen Pentaens auf eine mit 2,2,6-Trimethyl-cyclohexan-Ringen substituierte Diin-diol-Kette.



Das gewünschte Diol XIX konnte durch beidseitige Anlagerung von 2,2,6-Trimethyl-cyclohexanon-(1) [17] an Diacetylen-dimagnesium-bromid in befriedigender Ausbeute erhalten werden. Die Bromierung jedoch verlief selbst bei 35° in Äther unter sofortiger Halogenwasserstoffabspaltung. Dabei entstand die Verbindung XXII, ein Endiin-en-System, was aus dem Spektrenvergleich mit einem Bis-[(cyclohexen-(1)yl-) diacetylen [18] hervorging. Der Kohlenwasserstoff wurde kristallin erhalten; sein Spektrum ist in Abb. 5 wiedergegeben. Der Versuch aus chromatographisch abgetrennten schwach bromhaltigen Produkten eine Entbromung mit Zinkstaub zu erreichen, ließ kein typisches Spektrum auftreten.

Ein zweiter nachfolgend beschriebener Weg sollte vielleicht etwas aussichtsreicher sein. Es wurde hierbei die Bildung eines kumulierten Triens nach der üblichen Art angestrebt, bei welchem die in Konjugation erwünschten Doppelbindungen schon vorhanden waren.



Das Diol XXIV wurde aus zwei Mol β -Cyclocitral XXIII und Acetylen-dimagnesiumbromid kristallin erhalten. Die Behandlung mit Thionylchlorid in

der Kälte führte aber auch hier wieder zu einem unerwünschten Kohlenwasserstoff. Die Reaktion verlief offenbar, wie es *W. Oroschnik*, *G. Karmas* und *A. D. Mebane* [19] sowie *H. H. Inhoffen* und *G. Raspe* [20] an ähnlichen Beispielen beschrieben, über beidseitige Retro-ionyliden-Umlagerung und Wasserabspaltung. Das Spektrum der erhaltenen Verbindung glich dem eines Dien-indien-Systems [21], womit die Struktur hinreichend geklärt war. Der Kohlenwasserstoff XXVII konnte als schwach gelbgrüne kristalline Substanz isoliert werden.

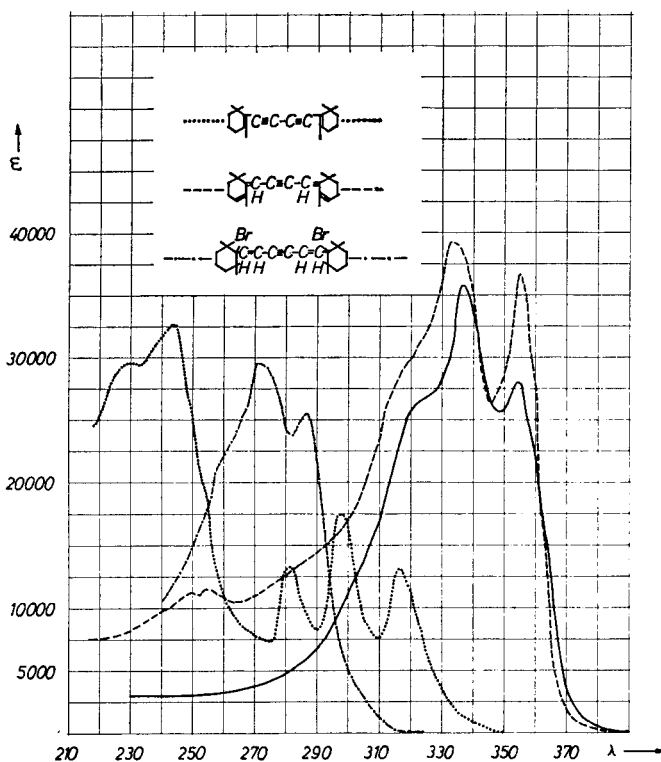


Abb. 5

Nur bei einem entsprechend ungesättigten System mit beidseitig endständiger Di-tert.-butyl-Substitution schienen die angeführten Ausweichreaktionen nicht möglich zu sein. Das Diol XXXI mit ähnlicher Endsubstitution sollte diese Bedingungen erfüllen.

Der erforderliche α - β -ungesättigte Aldehyd XXX konnte zu 65 % durch Umsetzung von Tetramethyl-cyclohexanon mit Äthoxy-acetylen-magnesiumbromid, anschließende partielle Hydrierung zum Enoläther XXIX und verseifender Allylumlagerung erhalten werden. Durch Kondensation von Acetylen-dimagnesiumbromid mit zwei Molen Aldehyd gelang die Darstellung des Diols XXXI. Eine Kristallisation wurde nicht erreicht.

Die Bromierung verlief nur unter unerwünschter Allylumlagerung. Das gebildete kristalline Bromid XXXIII zeigte das UV-Spektrum eines En-in-en-Systems [17]. Überraschenderweise erfolgte bei der Behandlung mit Zinkstaub in siedendem Äther eine Umwandlung in eine Dien-in-dien-Verbindung (siehe ausgezeichnete Kurve in Abb. 5), nach deren Analyse der Charakter eines Dibromids erhalten geblieben war. Die gleiche Umwandlung scheint sich bei Erwärmung des Ausgangsbromids auf 100° zu vollziehen, das hiernach ebenfalls ein für Dien-in-dien-Systeme mögliches Spektrum aufwies. Die Deutung dieser seltsamen Reaktion steht noch aus. Auch nach den Reduktionsmethoden von *R. Kuhn* war eine Überführung des Diols in den gewünschten Kohlenwasserstoff XXXIV nicht durchführbar.

Da selbst eine so verzweigte und gesättigte Endsubstitution der ungesättigten Kette wie bei dem zuletzt verwendeten Diol XXXI die Möglichkeit von Ausweichreaktionen nicht ausschloß, wurden die Versuche zur Synthese des gewünschten Chromophors zunächst eingestellt. Die Struktur des Kohlenwasserstoffs (λ_{\max} 234 $m\mu$) als Entrien-(kum.)-en-System ist durch die Ergebnisse der beschriebenen Untersuchungen zwar wahrscheinlich gemacht worden, kann aber durch das bisherige Scheitern eines Aufbaus dieses Chromophors noch nicht als gesichert angesehen werden.

Wasseranlagerung an aliphatische Kumulene

Das Pentaen XVII war bereits partiell mit Brom sowie mit Wasserstoff umgesetzt worden [1]. Im Zusammenhang mit der allgemeinen Reaktionsfähigkeit der Kumulene im Vergleich zu der der Polyine und Polycene war die Hydratisierung von Kumulenen von Interesse. Die Anlagerung geht relativ rasch und verläuft pseudo-monomolekular (s. Abb. 6).

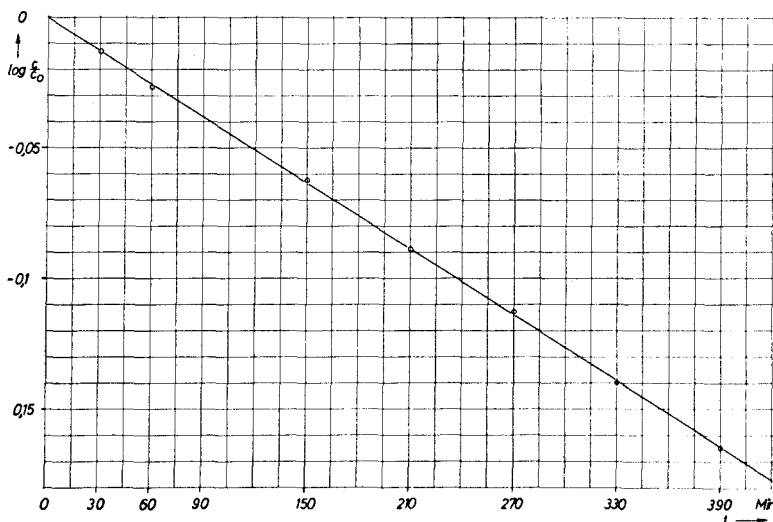
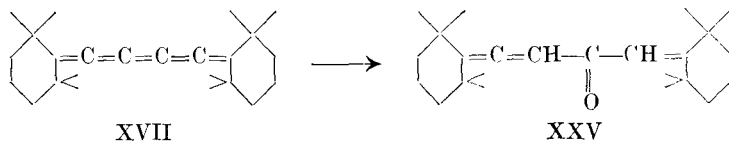


Abb. 6

Die Halbwertszeit des Pentaens bei Anwendung von 7-proz. Schwefelsäure in Tetrahydrofuran-Methanolgemisch betrug etwa 12 Stdn. Als Produkt der Hydratisierung über 25 Stdn. ergab sich nach chromatographischer Aufarbeitung zu 46 % ein Allenketon XXXV, dessen ungesättigtes System bisher noch nicht bekannt war. Das UV-Spektrum zeigte ein Maximum bei 235 μ .



Eine Anlagerung von Alkohol in alkalischen Medium konnte nicht erreicht werden.

Bei der zusammenfassenden Betrachtung der Reaktionen der Kumulene ergibt sich, daß offensichtlich große Unterschiede zu den Polyinen vorliegen. Das kumulierte Bindungssystem wird nur von elektrophilen Agentien angegriffen, während es gegen alkalische, nucleophile Einflüsse sehr beständig ist.

Die Erklärung ist in der Struktur der Elektronenhülle der Kumulenbindung zu finden. Das positive Kernfeld eines Allen-Kohlenstoffatoms ist offenbar durch die Elektronenanordnung seiner Doppelbindungen symmetrisch abgeschirmt; dadurch entsteht eine nach außen hin gleichmäßig negative Kumulenkette, die einem nucleophilen Agens keinen Angriffspunkt bietet. Elektrophile Reaktionen dagegen werden vermutlich nur etwas erschwert durch die herabgesetzte Polarisierbarkeit einer Doppelbindung in solch einheitlichem System oder bei anderer Betrachtungsweise durch die vielleicht schwierigere Ausbildung von π -Komplexen an kumulierten gegenüber konjugierten Doppelbindungen.

Beschreibung der Versuche

Die UV-Spektren wurden mit den Spektrophotometern von Beckman und Unicam gemessen. Wenn nicht anders angegeben, wurde Äther als Lösungsmittel benutzt. Die IR-Spektren wurden im Leitz-IR-Gerät aufgenommen. Die Schmelzpunkte wurden bis auf angegebene Ausnahmen auf der Koflerbank bestimmt und sind unkorrigiert. Bei allen empfindlichen Verbindungen wurde unter reinstem Stickstoff gearbeitet. Für die beschriebenen Chromatographien verwendete man Aluminiumoxyd nach *Brockmann*. Die Analysen führte Herr Dr.-Ing. A. Schoeller, Kronach, aus.

1, 1', 10, 10'-Tetraphenyl-decatetrain-(2, 4, 6, 8)-diol-(1, 10) (V):

150 ccm einer methanolischer Lösung des Diin-ols IV, deren Gehalt durch Titration mit alkalischer Kalium-Quecksilberjodid-Lösung [9] zu 4,5 g bestimmt worden war, wurde mit einer Lösung von 18 g Kupfer-(I)-chlorid in 150 ccm Wasser vermischt und 8 Stdn. unter Sauerstoff geschüttelt. Nach Aufarbeitung erhielt man ein rotbraunes Öl, das in Äthanol mit Aktivkohle etwas geklärt werden konnte aber noch ungekuppeltes Produkt als größeren Nebenanteil aufwies. Nach zweimaliger Wiederholung der Dimerisierung konnten aus dem Endprodukt durch Tiefkühlung seiner Petrolätherlösung auf -70° nur hellgelbe Flocken abgetrennt werden, die bald wieder eine zähflüssige Konsistenz annahmen. $\lambda_{\max} = 236, 246, 254, 306, 338, 375 \mu$.

1, 1, 10, 10-Tetraphenyl-decanonaen (VI):

500 mg rohes Tetraindiol löste man in 250 ccm Benzol und schüttelte unter Stickstoff mit einer Lösung von 20 g Zinn-II-chlorid in 80 ccm etwa 10-proz. Salzsäure. Die dunkelblau gefärbte Benzolphase wurde abgetrennt, zweimal mit Wasser gewaschen und über Aluminiumoxyd chromatographiert. Die mit Benzol eluierte blaue Zone reinigte man durch nochmalige Chromatographie und bestimmte ihr UV-Spektrum in großer Ätherverdünnung. Als Kompensationslösung wurde die gleiche Benzolkonzentration in Äther angesetzt. $\lambda_{\max} = 314, 338, 365, 454, 526, 573, 606, 663 \text{ m}\mu$.

Die Reproduktion des von *R. Kuhn* [4] hergestellten 1,1,8,8-Tetraphenyl-octaheptaens aus dem Triindiol erfolgte auf die gleiche Art. $\lambda_{\max} = 290, 310, 447, 528, 555 \text{ m}\mu$.

1, 1', 5, 5'-Tetraphenyl-pentin-(2)-diol-(1,5) (X):

Eine Lösung von 18,2 g Benzophenon und 15 g Propargylbromid in 100 ccm Äther-Tetrahydrofuran (1 : 1) wurde zu einer ätherischen Suspension von 15 g aktiviertem Zinkstaub unter magnetischer Rührung bei etwa 40° langsam zugetropft. Der Beginn der Reaktion kann durch Zugabe von Jod-Kristallen beschleunigt werden. Anschließend wurde eine weitere halbe Stde. am Rückfluß erhitzt, mit Eis und verdünnter Schwefelsäure zersetzt und ausgeäthert. Die Ätherauszüge wurden mit Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Bei der Destillation des zurückgebliebenen Öles erhielt man 9,6 g einer hellgelben Fraktion vom Sdp. 0.002 110–125°, deren Silbersalzprobe positiv ausfiel, und 6 g zähflüssigen Rückstand. Die Abtrennung von unumgesetztem Benzophenon aus dem Destillat erfolgte durch Chromatographie, wobei das Keton mit Petroläther entwickelt und das Carbinol mit Äther-Methanol 9 : 1 eluiert werden konnte. Das vom Lösungsmittel befreite Eluat (8 g = 36 %) zeigte im IR-Spektrum neben den Acetylenbanden 2130 und 3340 cm^{-1} die charakteristische Allenbande bei 1970 cm^{-1} . Durch Titration nach *J. G. Hanna* und *S. Siggia* [10] wurden 80 % Acetylenverbindung VII ermittelt.

Aus dem oben erhaltenen Destillationsrückstand ergab sich bei der Kristallisation aus Methanol eine grobkristalline farblose Substanz, Schmp. 194° (im Rohr), die als Tetraphenyl-äthylenglykol angesprochen wurde; (Tetraphenyl-äthylenglykol Schmp. 195–196°).

$\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (367,4) Ber: C 85,21 H 6,17 Gef: C 85,34 H 6,05

Eine Probe des Glykols wurde in Benzol zwei Stunden mit einer Spatelspitze p-Toluol-sulfonsäure gekocht. Nach normaler Aufarbeitung erhielt man bei der Umkristallisation aus Methanol farblose kristalline Nadeln, die bei 178° im Rohr schmolzen und nach dem IR-Spektrum (starke Bande bei 1670 cm^{-1}) eine Ketogruppe enthalten mußten (ω, ω, ω , Triphenylacetophenon Schmp. 179–180°).

$\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}$ (358,4) Ber: C 89,62 H 5,79 Gef: C 89,53 H 5,79

Zu 6 g des oben erhaltenen Carbinols VII in 200 ccm abs. Äther wurde bei gelindem Sieden und Rühren eine ätherische Äthylmagnesiumbromidlösung, entsprechend 1,19 g Magnesium, innerhalb einer halben Stde. zugetropft. Nach weiteren 90 Min. Rühren bei 50° Badtemperatur ließ man langsam 4,9 g Benzophenon in 50 ccm Äther zutropfen und erwärmte noch 30 Min. am Rückfluß. Nach 10 Stdn. wurde aufgearbeitet. Es blieb nach Verdampfen des Lösungsmittels ein hellgelbes Öl zurück, das nach Lösen in Ligroin (100–120°) beim Abkühlen kristallin erhalten werden konnte, Schmp. 123° (aus Benzol-Ligroin); Ausbeute 6 g = 55 % d. Th.

$C_{29}H_{24}O_2$ (404,5) Ber: C 86,11 H 5,98 Gef: C 85,85 H 6,07

1, 1, 5, 5-Tetraphenyl-pentatetraen (XIII):

3,2 g Diol X wurden in 150 ccm Benzol mit 3 ccm Phosphortribromid versetzt und 6 Stdn. am Rückfluß erhitzt. Dabei färbte sich die Reaktionslösung grünlichgelb und später braun. Nach Zersetzung mit Eis und Hydrogencarbonatlösung wurde mit Benzol extrahiert, woraus nach Neutralisation und Trocknen beim Abdestillieren des Lösungsmittels eine gelbe Substanz auskristallisierte. Der Stoff löst sich in Methanol schwer und in Äther nur langsam. Es wurde mehrmals aus Chloroform-Methanol umkristallisiert, Schmp. 276° (im Röhrchen); die KNO_3 - $NaNO_3$ -Schmelze des Bades war hierbei auf 240° vorgeheizt worden. $\lambda_{max} = 257, 326, 407 m\mu$ ($\epsilon = 18\,800, 9100, 18\,200$).

$C_{29}H_{20}$ (368,5) Ber: C 94,53 H 5,47 Gef: C 94,28 H 5,90

Ozonisierung:

Die Lösung von 368 mg Tetraen XIII in 40 ccm Essigester wurde 45 Min. mit Ozon behandelt (6 mg Ozon/Min.). Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. zersetzte man den Rückstand durch Erwärmen mit Wasser und Methanol und extrahierte mit Äther, der nach Verdampfen ein gelbliches Öl zurückließ. Es wurde in Methanol aufgenommen und mit Dinitrophenylhydrazin gefällt. Nach Umkristallisieren aus Äthanol betrug die Auswaage 468 mg (65 % d. Th. auf das eingesetzte Tetraen bezogen); Schmp. 231°.

1, 1-Diphenyl-propin-(2)-tetrahydropyranyläther-(1):

2,5 g 1,1-Diphenyl-propin-(2)-ol-(1) (XTV) wurden in 50 ccm abs. Benzol mit 18 g Dihydropyran gemischt, mit drei Tropfen Phosphoroxychlorid versetzt und die Mischung eine halbe Stde. auf 50° erwärmt. Nach dreistündigem Stehenlassen wurde mit Natrium-hydrogencarbonatlösung neutralisiert und nach dem Trocknen vom Lösungsmittel befreit. Das zurückbleibende, goldgelbe Öl kristallisierte nach einiger Zeit und konnte aus Benzol umkristallisiert werden, Schmp. 98° (im Rohr). Ausbeute 23 g (65 % d. Th.).

$C_{20}H_{20}O_2$ (292,5) Ber: C 82,19 H 6,85 Gef: C 82,19 H 6,90

Bildung von 1, 1, 6, 6-Tetraphenyl-hexapentaen aus 1, 1-Diphenylpropin-(2)-tetrahydropyranyläther-(1):

230 mg Tetrahydropyranyläther in 10 ccm Tetrahydrofuran wurden mit 2 ccm Äthylmagnesiumbromidlösung (Tetrahydrofuran), enthaltend 28 mg Magnesium, 3 Stdn. am Rückfluß gekocht. Die Lösung färbte sich orangerot und zeigte eindeutig das UV-Spektrum des Tetraphenylhexapentaens. Die Extinktionsmessung ergab einen Gehalt von 12 mg Kumulen (8% d. Th.). $\lambda_{\max} = 252, 270, 284, 367, 483 \text{ m}\mu$.

Isolierung eines Nebenproduktes bei der Darstellung von Bis-[2, 2, 6,6-tetramethyl-cyclohexylen-(1)]-butatrien (XVII):

Aus 5 g Diallyl-dibromid (XVIII) wurde in ätherischer Zinkstaubsuspension das Pentaen hergestellt und wie bei früheren Versuchen [2] aufgearbeitet. Das zu 90% erhaltene Kumulen kristallisierte man aus Äther-Methanol um. Die nur noch wenig Pentaen enthaltenden Mutterlaugen waren durch manchmal größere Verharzungsanteile orange gefärbt und besaßen nach Entfernung des Lösungsmittels eine ölige Konsistenz. Diese Rückstände chromatographierte man an Aluminiumoxyd in Petroläther und erhielt nach Umkristallisation aus Methanol 212 mg weiße Kristalle vom Schmelzpunkt $72-73^\circ$ (im Rohr). $\lambda_{\max} = 234, 257 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 133\,500, 34\,800$).

$\text{C}_{24}\text{H}_{36}$ (324,5) Ber: C 88,82 H 11,18 Gef: C 88,62 H 11,47

Hydrierung:

In eine vorhydrierte Suspension von 50 mg Platinoxid in 30 ccm Essigester und 10 ccm Eisessig wurden 100 mg des unbekannten Kohlenwasserstoffs eingebracht und hydriert. Die Wasserstoffaufnahme betrug 22,7 ccm; ber. 21,7 für 3 Doppelbindungen. Nach Abfiltrieren von Katalysator und Verdampfen der Lösungsmittel i. Vak. blieb ein farbloses Öl zurück, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. IR-Spektrum: 800 cm^{-1} .

Bis-[1-oxy-2, 2, 6-trimethyl-cyclohexyl-(1)]-butadiin (XIX):

6 g Diacetylen wurden in Diacetylendimagnesiumbromid übergeführt, mit 100 ccm abs. Äther überschichtet und unter schwachem Rühren mit 22,5 g 2,2,6-Trimethyl-cyclohexanon (1) in 50 ccm Äther versetzt. Nach dreitägigem Stehenlassen wurde aufgearbeitet. Es blieb ein dunkelbraunes Öl zurück, das beim Aufnehmen in Petroläther und längerem Stehenlassen bei -15° kristallisierte. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Petroläther wurden 12 g weiße Kristalle (45% d. Th.) vom Schmp. $90-92^\circ$ ausgewogen.

Versuch einer Bromierung des Bis-[1-oxy-2, 2, 6-trimethyl-cyclohexyl-(1)]-butadiins:

Zu 3,225 g Diol XIX in 100 ccm Äther wurden unter Kühlung bei 15° 2,1 ccm Phosphortribromid in 50 ccm Äther zugetropft und 10 Stdn. stehengelassen.

Nach einstündigem Erwärmen zum gelinden Sieden und nach Zersetzen mit Eis extrahierte man mit Petroläther. Die vereinigten Auszüge wurden mehrmals mit Wasser gewaschen, getrocknet und i. Vak. unter Stickstoff eingengt. Bei der Chromatographie an saurem Aluminiumoxyd nach Woelm enthielten die ersten Fraktionen einen gelblichgrünen Kohlenwasserstoff, die letzten Fraktionen ein schwach bromhaltiges Produkt, das bei üblicher Behandlung mit Zinkstaub in Äther den gleichen Kohlenwasserstoff lieferte. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äther-Methanol lag der Schmelzpunkt bei 78° (im Rohr). $\lambda_{\max} = 228, 243,5, 281, 298, 317 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 29\,600, 32\,700, 13\,000, 17\,400, 15\,650$).

Bis-[2, 6, 6-trimethyl-cyclohexen-(1)-yl-(1)]-butin-(2)-diol-(1, 4) XXIV:

Zu 22 ccm Acetylendimagnesiumbromid, das mit 70 ccm Äther überschichtet war, wurden innerhalb einer halben Stunde unter schwachem Rühren 12,2 g β -Cyclocitral in 70 ccm Äther zugetropft. Dabei trat schwache Erwärmung und Gelbfärbung der Reaktionslösung ein und die zähe Acetylen-grignardschicht löste sich. Nach 40-stündigem Stehen wurde aufgearbeitet und das erhaltene hellbraune Öl durch Aufnehmen in Petroläther und längeres Abkühlen auf -15° zur Kristallisation gebracht. Nach Umkristallisieren aus Petroläther schmolz das Diol bei 110° ; Ausbeute 5 g = 45 % d. Th.

Versuch einer Chlorierung des Bis-[2, 2, 6-trimethyl-cyclohexen-(1)-yl-(1)]-butindiol-(1, 4):

726 mg Diol XXIV wurden in 50 ccm Äther gelöst und auf -10° gekühlt. Unter magnetischer Rührung ließ man 0,3 ccm Thionylchlorid in 20 ccm Äther innerhalb einer halben Stde. zutropfen. Nach einer weiteren halben Stde. Rühren bei -5° wurde die Ätherlösung mehrmals mit Eiswasser gewaschen, mit Petroläther verdünnt und eingengt. Bei Chromatographie an saurem Aluminiumoxyd nach Woelm in Petroläther konnte aus der ersten Fraktion ein schwach grünlichgelber Kohlenwasserstoff isoliert werden, der aus Äther-Methanol umkristallisiert bei 67° (im Rohr) schmolz. Daneben wurde keinerlei halogeniertes Produkt erhalten. $\lambda_{\max} = 250, 255, 333,5, 355 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 11\,250, 11\,300, 39\,300, 36\,700$).

$\text{C}_{22}\text{H}_{30}$ (294,5) Ber: C 89,73 H 10,42 Gef: C 89,53 H 10,42

2, 2, 6, 6-Tetramethyl-cyclohexyliden-(1)-acetaldehyd (XXX):

16 g Äthoxy-acetylen wurden mit einer ätherischen Grignardlösung, enthaltend 4,9 g Magnesium, in die Grignardverbindung umgewandelt und durch langsames Zutropfen unter Rühren mit 30 g Tetramethylcyclohexanon in 70 ccm Äther versetzt. Nach dreitägigem Stehenlassen, wobei sich an den Kolbenwänden Kristalle abschieden, erhitze man abschließend eine halbe Stde. zum Sieden und arbeitete wie üblich auf. Der erhaltene Rückstand wurde destilliert und ergab 30,4 g (70 % d. Th.) des farblosen, öligen Äthoxy-acetylen-carbinols XXVIII, Sdp. $_2$ 103,5–104°.

Das Carbinol wurde in 200 ccm Essigester gelöst und unter Zugabe von 6 g Lindlar-Katalysator hydriert. Die Hydrierung kam nach Zugabe von 3200 ccm Wasserstoff zum Stillstand (Ber. 3300 ccm). Nach Abfiltrieren vom Katalysator und Entfernung des Lösungsmittels blieb der ölige Oxy-enoläther XXIX zurück.

Dieser wurde in 60 ccm Dioxan aufgenommen und mit 75 ccm 10-proz. Schwefelsäure 90 Min. geschüttelt. Dabei trat zuerst Erwärmung ein. Man extrahierte die wäßrige Emulsion mehrmals mit Äther, neutralisierte die Ätherauszüge mit Natrium-hydrogencarbonatlösung und wusch dreimal mit Wasser nach. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der verbleibende Rückstand destilliert. Die Ausbeute an so erhaltenem Aldehyd XXX, Sdp. 0.95 79–83°, betrug 22,5 g (65 % d. Th. auf eingesetztes Keton bezogen). $\lambda_{\max} = 240 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 12\,000$); IR-Spektrum: 1730 cm^{-1} C=O; 1660 cm^{-1} C=C.

Das Dinitrophenylhydrazon schmolz (aus Methanol) bei 286°. $\lambda_{\max} = 258, 291, 375 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 9600, 16\,520, 33\,050$).

Bis-[2, 2, 6, 6-tetramethyl-cyclohexylden-(1)]-hexin-(3)-diol-(2, 5) (XXXI):

Im gleichen Verfahren wie bei XXIV wurden 17,7 g Aldehyd XXX mit Acetylen-dimagnesiumbromid entsprechend 3 g Magnesium umgesetzt. Die Reaktionszeit wurde hier auf 28 Stdn. beschränkt. Das erhaltene orange Öl konnte auch nach Abzug von unumgesetztem Aldehyd i. Hochvak. nicht zur Kristallisation gebracht werden und wurde im rohen Zustand weiterverwendet, Ausbeute 8 g.

Bis-[1-brom-2, 2, 6, 6-tetramethyl-cyclohexyl-(1)]-hexin-3-dien-(1, 5) (XXXIII):

3,93 g Diol XXXI wurden in 60 ccm Äther gelöst und unter Kühlung bei 10° mit 1 ccm Phosphortribromid in 20 ccm Äther versetzt, wobei eine Erwärmung bis zum Sieden des Äthers eintrat. Danach wurde 2 Stdn. gelinde am Rückfluß erwärmt und wie bei vorangegangenen Bromierungen zersetzt und aufgearbeitet. Es mußte siebenmal mit Petroläther extrahiert werden, da das entstandene Bromid in Petroläther relativ schwer löslich war. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzol-Petroläther schmolzen die weißen Kristalle unscharf bei 180° unter Zersetzung; Ausbeute 2,7 g (53 % d. Th.). $\lambda_{\max} = 271,5; 286 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 29\,600, 25\,600$).

Bei der Behandlung mit einer ätherischen Zinkstaubsuspension wurde nach chromatographischer Reinigung ein schwach grünlichgelbes, unbekanntes Dibromid erhalten, das aus Äther-Methanol umkristallisiert bei 160° schmolz. $\lambda_{\max} = 337, 354 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 35\,800, 28\,000$).

$\text{C}_{26}\text{H}_{40}\text{Br}_2$ (512,4) Ber: C 60,94 H 7,87 Gef: C 61,21 H 8,16

Hydratisierung des Pentaens XVII:

500 mg Pentaen XVII wurden in 50 ccm Tetrahydrofuran gelöst, mit 38 ccm Methanol verdünnt und mit 12 ccm 60-proz. Schwefelsäure versetzt. Diese

Lösung erhitzte man am Rückfluß bei einer Badtemperatur von 70–80°. Es wurden in halbstündigen Abständen Proben entnommen und deren UV-Extinktionen beim Maximum 339 m μ in regelmäßiger Ätherverdünnung zur Bestimmung der Reaktionsordnung gemessen. Nach 15-stündiger Reaktion verdünnte man mit 50 ccm Wasser und fügte 50 ccm Äther hinzu. Die organische Lösung wurde mit 50 ccm Wasser und anschließend zweimal mit je 30 ccm gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen, das Waschwasser mit einem Äther-Petroläther-Gemisch (1 : 4) nochmals extrahiert und mit der Hauptlösung vereinigt und getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. erhielt man einen dunkelbraunen, öligen Rückstand, der chromatographisch an Aluminiumoxyd in Petroläther gereinigt wurde. Die ersten Fraktionen enthielten Anteile von nicht umgesetztem Pentaen. Durch Extinktionsmessung konnte die Menge zu etwa 50 mg (10% des Einsatzes) bestimmt werden. Mit Petroläther-Äther (4 : 1) konnte das Allenketon XXXV eluiert werden. Nach Umkristallisieren aus Methanol schmolzen die nadligen Kristalle bei 93° (im Rohr). Ausbeute 178 mg (40% d. Th.). λ_{\max} = 234. 258 m μ (ϵ = 14 400, 8600); IR-Spektrum: 1930 cm⁻¹ C=C=C; 1640 cm⁻¹ C=O.

C₂₄H₃₈O (342,5) Ber: C 84,09 H 11,18 Gef: C 84,09 H 11,23

Zusammenfassung: Es werden die Spektren von Tetraphenylkumulenen untersucht. Neu dargestellt wurden das Nonaen und als geradzahligere Vertreter das Tetraen. Ein Nebenprodukt bei der Darstellung des aliphatischen kumulierten Pentaens, das ein neues chromophores System besitzt, wird untersucht. Die Hydratisierung des Pentaens lieferte ein Allenketon mit einem ebenfalls neuen Chromophor. Die Reaktionsfähigkeit der Kumulene liegt zwischen der der Polyene und Polyine.

Literatur

- [1] R. Kuhn und K. Wallenfels, B. **71**, 783, 1510 [1938]; R. Kuhn u. C. Platzer, B. **73**, 1410 [1940]; R. Kuhn und H. Zahn, Chem. Ber. **84**, 566 [1951]; R. Kuhn u. J. Jahn, Chem. Ber. **86**, 759 [1953].
- [2] F. Bohlmann und K. Kieslich, Chem. Ber. **87**, 1363 [1954].
- [3] F. Bohlmann und K. Kieslich, Chem. Ber. **88**, 1211 [1955].
- [4] K. Kuhn und H. Krauch, Chem. Ber. **88**, 309 [1955].
- [5] Z. physik. Chem. [B] **53**, 103 [1943].
- [6] P. Maitland und W. Mills, J. chem. Soc. [London] **1936**, 987.
- [7] R. Kuhn und K. Scholler, Chem. Ber. **87**, 598 [1954].
- [8] J. Amer. chem. Soc. **75**, 1050 [1953].
- [9] J. chem. Soc. [London] **1949**, 2696.
- [10] J. G. Hanna und S. Siggia, Anal. Chem. **21**, 1469 [1949].
- [11] J. chem. Soc. [London] **1955**, 1740.
- [12] J. Amer. chem. Soc. **51**, 2229 [1929].
- [13] Bull. Soc. Chem. [5] **18**, 100 [1951].
- [14] J. Amer. chem. Soc. **60**, 1885 [1938].
- [15] T. L. Jacobs und S. Singer, J. org. Chem. **17**, 475 [1952].
- [16] Helv. Chim. Acta **35**, 1850 [1952].
- [17] H. Sobotka und J. D. Chanley, J. Am. chem. Soc. **71**, 4137 [1949].
- [18] F. Bohlmann, Chem. Ber. **84**, 545, 785 [1951].
- [19] J. Am. chem. Soc. **74**, 295 [1952].
- [20] Liebigs Ann. Chem. **592**, 214 [1955].
- [21] J. M. Heilbron und Mitarbb., J. chem. Soc. [London] **1944**, 134.